

PAT-NO: JP404206161A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04206161 A

TITLE: SUPPLY METHOD OF METHANOL  
REFORMED GAS FOR FUEL CELL

PUBN-DATE: July 28, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
YANAGI, MASAAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IMITSUBISHI HEAVY IND LTD	N/A

APPL-NO: JP02325451

APPL-DATE: November 29, 1990

INT-CL (IPC): H01M008/06, H01M008/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase power generating capacity by bringing gas

from a methanol reforming reactor into contact with prescribed adsorbents, separating adsorbed CO and CO<sub>2</sub> selectively, and sending refined gas to a fuel cell.

CONSTITUTION: When methanol reformed gas obtained from a methanol reforming reactor 1 is brought into contact with zeolite and activated carbon under high pressure, due to difference in adsorbing capacity between H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub>, CO is adsorbed mainly to the zeolite, and CO<sub>2</sub> is adsorbed selectively to the activated carbon, and H<sub>2</sub> is refined as

H<sub>2</sub> having high purity. Meanwhile, CO and CO<sub>2</sub> adsorbed to the zeolite and the activated carbon are separated by lowering the pressure. Thereby, in the case adsorbing towers 15A and 15B filled with adsorbents of the zeolite and the activated carbon are arranged side by side by two or more systems and adsorption and separation are repeated alternately, H<sub>2</sub> having high purity can be obtained continuously.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-206161

⑬ Int.CI.\*

H 01 M 8/06  
8/10

級別記号

庁内整理番号

R 9062-4K  
9062-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)7月28日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法

⑯ 特 願 平2-325451

⑯ 出 願 平2(1990)11月29日

⑰ 発明者 柳 正 明 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑰ 出願人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑰ 代理人 弁理士 光石 英俊 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) メタノール改質反応器より得た一酸化炭素、二酸化炭素を含むメタノール改質ガスを活性炭、シリカゲル及びゼオライトを主成分とする吸着剤に接触させて該メタノール改質ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素を選択的に吸着する吸着工程と、この吸着工程に供した上記吸着剤から一酸化炭素及び二酸化炭素を脱離する脱離工程とを有し、上記吸着工程により得た精製ガスを燃料電池へ供給することを特徴とする燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法。

(2) 請求項1において、脱離工程で得た脱離ガスを、メタノール改質反応器へ供給して熱源に用いることを特徴とする燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法。

(3) 請求項1又は2において、吸着工程を二系列以上設け、そのうちの少なくとも一系以上が常にメタノール改質ガスを精製していることを特徴とする燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、特に比較的低温で作動する固体高分子電解質膜燃料電池にメタノール改質ガスを供給する方法に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

燃料電池は、他のエネルギー機器と較べ非常に高いエネルギー回収が出来る優れた特徴を有しているため、ビルディング単位や工場単位の比較的小型の発電プラントとして利用される傾向にある。

近年、この燃料電池を車載用の内燃機関に代えて作動するモータの電源として利用し、このモータにより車両等を駆動することが考えられている。この場合に重要なことは、反

応によって生成する物質をできるだけ再利用することは当然のこととして、車載用であることからも明らかのように、余り大きな出力は必要でないものの、全ての付帯設備と共に可能な限り小型であることが望ましく、このような点から固体高分子電解質膜燃料電池が注目されている。

かかる固体高分子電解質膜燃料電池では、主にメタノールを改質して得られるメタノール改質ガスを電池本体の水素極側に供給して発電する方式が採られている。ここで、電池本体は固体高分子電解質膜の両側に触媒を含むガス拡散電極を接合したものである。ここで問題となるのは、ガス拡散電極に含まれる触媒が、特に100℃と低温で動作される燃料電池の場合には、一酸化炭素(CO)により被毒されやすいことである。このように改質ガス中にCOが含まれていると触媒が被毒されて発電性能が低下してしまうので、改質ガス中のCO濃度は低溫型の燃料電池では特に

には1%前後までが限界である。

したがって、特に低温型固定高分子電解質燃料電池用のメタノール改質ガスとするには、COシフト処理の後に、さらにCO除去を行う必要がある。

そこで、提案されているのが、メタノール改質ガス中のCOを選択的に酸化する方法(以下、セレクトオキソという)である。すなわち、メタノール改質ガス中に空気若しくは酸素を導入することによりCOを酸化してCO<sub>2</sub>に変化する方法である。

#### <発明が解決しようとする課題>

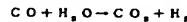
しかしながら、前述したセレクトオキソによるとCOと共にH<sub>2</sub>も酸化されてしまうので、現在の触媒でCOを例えば10 ppm又はそれ以下まで低減しようとするとかなり大型化せざるを得ない。したがって、現実には100 ppm前後のCOが残留することになる。

一方、固体高分子電解質膜燃料電池の水素極中の被毒された触媒を再生する方法として水

10 ppm以下に抑える必要がある。

したがって、メタノール改質ガスを固体高分子電解質膜燃料電池に用いる場合には、改質ガスに水蒸気を添加して一酸化炭素シフト触媒と接触させて一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するというCOシフト処理がなされている。

ここで、COシフト処理では、

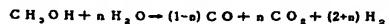


という可逆反応が起こり、その際、残留CO濃度は、反応温度が低いほど、また、反応圧力が高いほど、さらに、水蒸気/カーボン比が高いほど、低下させることができ。例えば、Fe-Cr系触媒を用い、反応温度を200℃、反応圧力を20 atm、水蒸気/カーボン比を4としてCOシフト処理すると残留一酸化炭素濃度を約0.1% (1000 ppm) とすることもできるが、小型の燃料電池装置にまとめるなどを前提とすると種々の制約があるため、COシフト処理によるCO除去は現実的

素極中に空気を導入する方法が提案されている。しかしながらこの場合には、COの酸化反応よりH<sub>2</sub>の酸化反応の割合の方が多く、温度上昇及びH<sub>2</sub>ロスが大きいという問題が発生する。

一方、メタノール改質ガス中には一酸化炭素の他二酸化炭素を多量に含むため水素分圧が低下し、発電効率が低下する等の問題がある。

例えばメタノールを原料とした場合の改質反応は下記の通りである。



$$\text{但し } 0 < n < 1$$

したがって、理論的には水素濃度は、最高でも燃料電池入口濃度で7.5 vol%であり、燃料電池出口濃度では2.0 vol%程度に低下する。

本発明はこのような事情に鑑み、メタノール改質ガス中の一酸化炭素を例えば10 ppm以下という極微量まで低減すると共に二酸化

灰素を除去することができる燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

前記目的を達成する本発明に係る燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法は、メタノール改質反応器より得た一酸化炭素、二酸化炭素を含むメタノール改質ガスを活性炭、シリカゲル及びゼオライトを主成分とする吸着剤に接触させて該メタノール改質ガス中の一酸化炭素及び二酸化炭素を選択的に吸着する吸着工程と、この吸着工程に供した上記吸着剤から一酸化炭素及び二酸化炭素を脱離する脱離工程とを有し、上記吸着工程により得た精製ガスを燃料電池へ供給することを特徴とする。

<作用用>

メタノール改質ガスが高圧でゼオライト、活性炭に接触すると  $H_2$  と  $CO$ 、 $CO_2$  との吸着容量の差により主にゼオライトには  $CO$  が又

管 6 がそれぞれ燃料調節バルブ 7 及び空気調節バルブ 8 を介して接続されている。そして、燃料及び空気の混合ガスが燃焼することにより得られる高溫の燃焼ガスをシェル 2 内に通すことによりメタノール改質に必要な熱を得るようにしており、温度が下がった燃焼ガスは排気管 9 から排気されるようになっている。一方、かかる熱を得ることにより、水/メタノール供給管 4 から上記チューブ 3 へ導入されたメタノールが触媒と接触反応し、 $H_2$  を主成分とするメタノール改質ガスが生成される。チューブ 3 の出口側には、かかるメタノール改質ガスを気水分離器 10 へ導く導管 11 が接続されており、導管 11 の途中には冷却器 12 が介設されている。すなわち、導管 11 により導かれるメタノール改質ガスは冷却器 12 により冷却された後、気水分離器 10 へ導かれる。そして、気水分離器 10 において分離された水はバルブ 13 から排出される。一方、水が分離されたメタノール改質ガスは

活性炭には  $CO_2$  が選択的に吸着し、高純度水素ガスとして精製される。一方、ゼオライト、活性炭に吸着された  $CO$ 、 $CO_2$  は圧力を低下することにより脱離する。したがって、ゼオライト、活性炭の吸着剤を充填した吸着塔を二系統以上並設し、交互に吸着、脱離をくり返すことにより選択的に高純度水素ガスを得られる。

<実施例>

以下、本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。

第 1 図には本発明方法を実施する燃料電池の全体システムを示す概念図である。

図中、1 はシェル 2 及びチューブ 3 からなるシェル・チューブ型の反応器である。チューブ 3 内にはメタノールを改質する触媒として  $Cu$ 、 $Zn$  及び  $Cr$  を含む触媒が充填されており、このチューブ 3 の入口端には水/メタノール供給管 4 が接続されている。また、シェル 2 には燃料供給管 5 及び燃焼用空気供給

導管 14 から吸着塔 15A、15B へ導かれている。

吸着塔 15A、15B はそれぞれ導管 14 から分岐した導管 16A、16B に介設されて並列に配設されており、導管 16A、16B の吸着塔 15A、15B の上流側にはそれぞれバルブ 17A、17B が、また下流側にはバルブ 18A、18B がそれぞれ介設されている。また、バルブ 17A と吸着塔 15A との間の導管 16A 並びにバルブ 17B と吸着塔 15B との間の導管 16B にはそれぞれバルブ 19A、19B が介設されている分岐管 20A、20B が接続している。一方、バルブ 18A、18B の後流側の導管 16A、16B は、一端が固体高分子電解質膜燃料電池本体（以下燃料電池本体という）21 の水素極の入口側に連結される導管 22 の他端に合流している。また、燃料電池本体 21 の水素極の出口側には排ガスを燃料供給管 5 へ戻す戻し管 23 が連結されており、戻し管 23 の燃料

供給管 3 との連結側には逆止弁 24 が介接されている。なお、上記分岐管 20 A, 20 B も、戻し管 23 の途中へ合流するようになっている。

また、燃料電池本体 21 の酸素極の入口側には空気導入管 24 が、また、出口側には未反応空気を排出する排気管 25 がそれぞれ連結されている。さらに、燃料電池本体 21 には冷却タンク 26 からの冷却水を導入するための冷却水供給管 27 が連結されており、この冷却水供給管 27 の途中には冷却水を供給するためのポンプ 28 が介接されている。また、燃料電池本体 21 を冷却し、自らは加熱された冷却水は排出管 29 から排出されるが、かかる冷却水は排出管 29 の途中に設けられた冷却器 30 で温度を下げられた後、冷却タンク 26 へ戻される。

以上説明したシステムにおいて、反応器 1 のチューブ 3 へ供給されたメタノールは、触媒と接触し且つシェル 2 内を流れる高温の燃

そして、吸着塔 15 A 中の吸着剤が飽和する前に、バルブ 17 A, 18 A を閉とすると同時にバルブ 17 B, 18 B を閉とし、吸着塔 15 B に切換える。これによりメタノール改質ガスは、吸着塔 15 B に導かれ、精製される。一方、吸着塔 15 B を使用している間に吸着塔 15 A の再生を行う。

すなわち、バルブ 19 A を閉とすると吸着塔 15 A の圧力が低下し、吸着されている  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  及び水蒸気が脱離される。そして脱離ガスは分岐管 20 A を介して戻し管 23 へ合流され、燃料供給管 5 へ戻される。脱離が終了した後バルブ 19 A を閉とし、次いでバルブ 17 A を閉として吸着塔 15 A 内の圧力を操作圧まで上昇させる。以上が再生操作であるが、この作業は吸着塔 15 B が飽和になる前に終了するように行わなければならない。

次に、吸着塔 15 B が飽和される前にバルブ 17 B, 18 B を閉とすると同時にバルブ 18 A を閉とし、吸着塔 15 A へ切り替える、

焼ガスから熱を得ることにより接触反応し、 $\text{H}_2$  を主成分とするメタノール改質ガスとなる。このメタノール改質ガスは冷却器 12 で冷却された後水分子分離器 10 を通過することにより水が分離され、その後吸着塔 15 A 密しくは吸着塔 15 B へ導かれる。

ここで、吸着塔 15 A, 15 B には活性炭、レリカゲル及び合成ゼオライト（モレキュラーシーブ：商品名）が充填されており、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  及び水分子分離器 10 で分離できない水蒸気を吸着除去するものである。すなわち、メタノール改質ガスは、吸着塔 15 A, 15 B を通過することにより高純度水蒸気に精製される。

本実施例ではメタノール改質ガスを連続的に精製するために、二塔の吸着塔 15 A, 15 B を並列に設け、交互に使用するようしている。まず、例えばバルブ 17 A, 18 A を開とするとと共に他は閉とすることにより、メタノール改質ガスは吸着塔 15 A で精製される。

吸着塔 15 A で精製を行うと共に吸着塔 15 B を同様に再生する。

以上の操作を繰り返すことにより、連続的に高純度水蒸気を得ることができる。なお、上記吸着剤は、高圧・低温ほど  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  及び水蒸気の吸着容量が大きく、低圧・高温ほど脱離しやすいため、吸着時には高圧・低温とし、脱離時には低圧・高温で操作するのが効果的である。

このように精製された高純度水蒸気ガスが燃料電池本体 21 の水素極へ供給されると共に空気が酸素極へ供給されると、各電極において電池反応が生じ、発電される。なお、反応に使用されなかった高純度水蒸気ガスは、戻し管 23 を介して、分岐管 20 A, 20 B からの脱離ガスと共に燃料供給管 5 へ戻されるのは上述した通りである。また、燃料電池本体 21 内で生じる反応熱は、ポンプ 28 により冷却タンク 26 から循環される冷却水により除去されているのも上述した通りである。

以下に具体的実施例を示す。

メタノール改質の反応器1のチューブ3内にメタノール改質触媒(Cu/Zn=50/50)を5kg充填し、又吸着塔1.5A, 1.5B(2塔)に活性炭、セレキュラーレープ(商品名)及びシリカゲルをそれぞれ一塔につき4kg, 1kg, 1.5kgを充填し、メタノール改質ガスを精製し燃料電池本体2.1に供給した結果を下記に示す。

1) メタノール改質反応条件

$H_2O/CH_3OH$ 供給量(mol比-1.0/1.0) 5.9kg/H  
メタノール改質反応温度 260°C  
メタノール改質反応圧力 1.5kg/cm²G

2) 上記の条件でメタノール改質反応を行ない次のメタノール改質ガスを得た。

$H_2$ : 74.3 vol%, CO: 1.0 vol%,  $CO_2$ : 24 vol%,  $CH_3OH$ : 0.1 vol%,  $H_2O$ : 0.5 vol%

3) メタノール改質ガスの精製条件

メタノール精製ガス供給量 9m³N/H  
吸着剤充填塔吸着圧力 1.5kg/cm²G

<発明の効果>

以上説明したように、本発明に係るメタノール改質ガスの供給方法を採用することで、燃料電池の水素極側の触媒のCO被毒を防止し、かつ高純度水素が供給されるため発電能力が向上しかつ安定した発電を継続することが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法を採用した燃料電池の全体システムを示す概念図、第2図は本発明に係る燃料電池用メタノール改質ガスの供給方法を適用した場合の発電試験結果を示すグラフである。

図面中、

- 1は反応器、
- 2はシェル、
- 3はチューブ、
- 4は水/メタノール供給管、
- 5は燃料供給管、

吸着剤充填塔吸着温度	常温
吸着剤充填塔吸着圧力	大気圧
吸着剤充填塔脱離温度	常温
吸着剤充填塔吸着/脱離切替時間	3分

4) 上記の条件でメタノール改質ガスの精製を行ない $H_2$ 純度は99.999 vol%を得た。この結果固体高分子電解質膜両側に吸着されている触媒被毒成分であるCOは分析検出限界1ppm以下であった。

5) この精製ガスを燃料電池(1.21cm<sup>2</sup>/セル×20セル)に供給し、なお他方から空気を供給し発電テストを行った結果を第2図に示した。なお、比較のためメタノール改質ガスから従来法によりCOのみを除去したものを燃料電池本体2.1へ供した場合についても発電テストを行った。この結果から本法で精製した精製ガスを用いることにより燃料電池の発電能力は飛躍的に向上することが解った。

6は燃焼用空気供給管、  
1.0は気水分離器、  
1.2は冷却器、  
1.5A, 1.5Bは吸着塔、  
2.1は固体高分子電解質膜燃料電池本体、  
2.6は冷却タンクである。

特許出願人

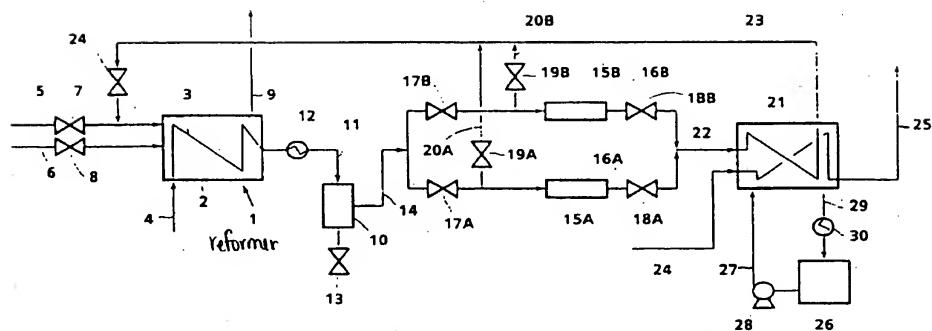
三菱重工業株式会社

代理人

弁理士 光石英樹

(他1名)

第 1 図



1 : 反応器  
 2 : プンプ  
 3 : ヒートエクスチーバ  
 4 : 水/メタノール供給管  
 15A, 15B : 吸着塔  
 21 : 固体高分子電解質膜燃焼電池

第 2 図

